(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

#### INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**PARIS** 

11) N° de publication :

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 751 666

21) N° d'enr gistrement national :

97 08974

51) Int Cl<sup>6</sup>: C 23 C 28/00, C 03 C 17/36

(12)

### **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1** 

- 22 Date de dépôt : 09.07.97.
- 30 Priorité : 25.07.96 GB 9615652; 04.03.97 GB 9704442.
- (71) Demandeur(s): GLAVERBEL SOCIETE ANONYME BELGE — BE.
- 43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 30.01.98 Bulletin 98/05.
- 56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Ce demier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.
- 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- (72) Inventeur(s): NOVIS YVAN et DEPAUW JEAN MICHEL.
- 73) Titulaire(s) : .
- (74) Mandataire: BUREAU DUTHOIT LEGROS ASSOCIES.

# (54) SUBSTRAT REVETU DE METAL

Substrat revêtu portant un empilement de couches de revêtement comprenant, séquentiellement depuis le substrat, (i) une couche de matière diélectrique, (ii) une couche d'un métal choisi parmi l'argent, l'or, le cuivre et leurs alliages, et (iii) une autre couche de matière diélectrique. La couche (i) de matière diélectrique est une couche composite comprenant une sous-couche d'une matière sélectivement absorbante possédant un indice de réfraction d'au moins 1,4, un indice d'absorption spectrale k, d'au moins 0,4 dans la gamme 380 < \lambda \lambda < 50 nm et présentant un rapport k 300 \lambda \lamb



#### Substrat revêtu de métal

La présente invention se rapporte à des substrats revêtus de métal et en particulier à une feuille de substrat transparent revêtue de métal, à savoir d'argent, d'or, de cuivre ou d'un alliage d'au moins deux de ces métaux.

De tels substrats revêtus sont utilisés par exemple en tant que vitrages de bâtiments ou de véhicules, dans des structures feuilletées et en tant que filtres optiques.

Il est souhaitable que des vitrages de bâtiments possèdent un facteur solaire faible (FS, défini ci-dessous) de sorte que l'intérieur d'un bâtiment ne soit pas surchauffé par le rayonnement solaire, tout en offrant une transmission lumineuse (TL, défini ci-dessous) appropriée de manière à procurer un niveau d'éclairement suffisant à l'intérieur du bâtiment. Ces exigences quelque peu conflictuelles traduisent la volonté d'obtenir un vitrage présentant une sélectivité élevée, définie par le rapport de la transmission lumineuse au facteur solaire. Il est également souhaitable que les vitrages offrent un aspect neutre en réflexion, c'est-à-dire possèdent une pureté de couleur faible ainsi qu'un faible niveau de réflexion, propriétés qui tendent à être difficile à obtenir en combinaison avec une sélectivité élevée.

Il est connu d'améliorer la sélectivité du revêtement métallique d'un vitrage en augmentant l'épaisseur de la/des couche(s) métallique(s) de l'empilement qu'il comprend. Cependant, ceci a l'inconvénient de donner au vitrage une couleur pourpre en réflexion, généralement considérée inesthétique. Il a été proposé d'éliminer cet inconvénient par l'utilisation d'une couche d'oxyde sous le métal, possédant un indice de réfraction plus élevé que ceux d'autres couches d'oxyde du revêtement, en vue de créer entre l'ensemble des couches d'oxyde des effets d'interférence réduisant la coloration indésirable. Le brevet français 2 719 036 enseigne l'utilisation d'une souscouche d'un oxyde choisi parmi l'oxyde de niobium et l'oxyde de tantale. Une telle sous-couche à indice de réfraction élevé ne favorise cependant pas l'obtention d'une réflexion lumineuse faible (RL) et par conséquent d'une sélectivité élevée du substrat revêtu.

Les brevets GB 2 229 737 et 2 229 738 déposés précédemment par la Demanderesse décrivent un substrat de matière vitreuse portant un

5

20

25

revêtement multicouches qui comprend une couche réfléchissante d'argent prise en sandwich entre deux couches transparentes inférieure et supérieure. La couche inférieure comporte au moins une couche d'oxyde métallique sur laquelle est déposée une couche d'oxyde de zinc d'un maximum de 15 nm d'épaisseur. La couche supérieure comprend une couche d'oxyde d'un métal sacrificiel choisi parmi l'aluminium, le bismuth, l'acier inoxydable, l'étain, le titane ou un mélange de certains de ces métaux.

Un des objets de la présente invention est d'offrir un empilement de couches grâce auquel les vitrages dont il fait partie présentent un faible niveau de réflexion et pas de couleur pourpre en réflexion, sans désavantage pour la sélectivité des ces vitrages.

Certaines propriétés d'un substrat revêtu sont définies selon des norme appropriées. La présente description utilise des définitions de la Commission Internationale de l'Eclairage ("CIE").

L'illuminant standard auquel se réfère cette description est l'Illuminant C défini par la CIE comme représentant la lumière du jour moyenne, possédant une température de couleur de 6700°K.

La "transmission lumineuse" (TL) représente le pourcentage du flux lumineux incident (de l'Illuminant C) transmis par un substrat.

La "réflexion lumineuse" (RL) représente le pourcentage du flux lumineux incident (de l'Illuminant C) réfléchi par un substrat.

L' "indice d'absorption spectrale" (k $\lambda$ ) d'un substrat est défini par la formule:  $\lambda$ 

$$(k\lambda) = \frac{}{4\pi} a(\lambda)$$

ou  $a(\lambda)$  représente le coefficient d'absorption spectrale linéaire.

Le "facteur solaire" (FS) représente le pourcentage du rayonnement énergétique incident qui est d'une part directement transmis par le substrat et d'autre part absorbé par celui-ci puis rayonné par sa face opposée à la source d'énergie.

La "sélectivité" (SE) du substrat revêtu est le rapport de la transmission lumineuse (TL) au facteur solaire (FS).

La "pureté" (p) de couleur du substrat est la pureté d'excitation mesurée sous l'Illuminant C, définie par le Vocabulaire International de l'Eclairage CIE, 1987, pages 87 et 89. La pureté est mesurée selon une échelle linéaire dans laquelle la lumière blanche émise par une source définie a une pureté de 0% et la couleur pure a une pureté de 100%. La pureté du substrat revêtu est mesurée au niveau de la face opposée à celle portant le revêtement.

10

15

20

25

*30* 

Le terme "indice de réfraction" (n) est défini par le Vocabulaire International de l'Eclairage CIE, 1987, page 138.

La "longueur d'onde dominante"  $(\lambda_D)$ , également connue sous le terme "teinte", est la plus élevée dans la gamme transmise ou réfléchie par le substrat revêtu.

La présente invention se rapporte à un substrat revêtu d'un empilement de couches comprenant, dans l'ordre depuis-le substrat, (i)-une couche de matière diélectrique, (ii) une couche d'un métal choisi parmi l'argent, l'or, le cuivre et leurs alliages, et (iii) une autre couche de matière diélectrique, caractérisé en ce que la couche (i) de matière diélectrique est une couche composite comprenant une sous-couche d'une matière sélectivement absorbante possédant un indice de réfraction d'au moins 1.4, un indice d'absorption spectrale  $k_{\lambda}$  d'au moins 0.4 dans la gamme  $380 < \lambda < 450$  nm et présentant un rapport  $k_{380 < \lambda < 450 \text{nm}}/k_{650 < \lambda < 760 \text{nm}} > 2$ .

Les substrats revêtus selon l'invention sont dès lors caractérisés par la présence d'une sous-couche constituée de matière(s) possédant des propriétés d'absorption particulières qui diffèrent de celles de ladite couche inférieure décrite dans les demandes de brevets antérieures de la Demanderesse citées plus haut. L'inégalité k (pour  $380 < \lambda < 450$ nm) / k (pour  $650 < \lambda < 760$ nm) > 2 traduit le fait que la/les matière(s) constituant la sous-couche est/sont de nature à absorber la composante bleue de la coloration pourpre indésirable qui serait sans cela présente de par l'importance de l'épaisseur de la/des couche(s) métallique(s) de l'empilement.

L'invention utilise deux mécanismes de neutralisation de couleur: l'absorption de la composante bleue du spectre (longueurs d'ondes inférieures ou égales à environ 450 nm) et des effets d'interférence entre les couches de l'empilement neutralisant la composante rouge du spectre (longueurs d'ondes égales ou supérieures à environ 650 nm). Cette invention est dès lors plus efficace que les propositions antérieures dans la réduction de la couleur pourpre. De plus, contrairement aux propositions antérieures qui se basaient simplement sur des effets d'interférence, l'invention ne nécessite pas l'emploi d'une couche neutralisante dont l'indice de réfraction est plus élevé que celui d'autres couches d'oxyde ou de nitrure. L'empilement selon l'invention offre également une pureté de couleur en réflexion améliorée, c'est-à-dire réduite, en combinaison avec une réflexion lumineuse (RL) très faible.

Les substrats revêtus selon l'invention et les vitrages qui les comprennent, possèdent une sélectivité élevée, associée à la présence de couches métalliques de grandes épaisseurs, sans que cela se traduise par

5

10

15

20

25

30

d'importants taux de réflexion lumineuse ni par une couleur pourpre intense en réflexion, caractéristiques généralement inhérentes à de telles épaisseurs métalliques. Comparativement à un substrat revêtu de manière similaire, contenant une ou plusieurs couche(s) métallique(s) épaisse(s) mais pas de matière sélectivement absorbante, les vitrages selon l'invention offrent une sélectivité au moins aussi bonne, une longueur d'onde dominante en réflexion  $(\lambda_D)$  plus élevée - tendant vers le vert - un taux de réflexion sur la face non revêtue (RL) plus faible et une pureté de couleur en réflexion (p) plus basse.

Dans d'autres formes de réalisation de l'invention, l'empilement peut comprendre une couche métallique (iv) et une couche diélectrique (v) supplémentaires.

Une couche sacrificielle, constituée par exemple d'un métal choisi parmi le chrome, un alliage chrome-nickel, le niobium, le tantale, l'étain, le titane et le zinc, est de préférence déposée sur chaque couche métallique. Le métal sacrificiel utilisé de préférence est le titane. Le métal sacrificiel d'une part absorbe l'oxygène qui sans cela attaquerait la couche métallique pendant et après la formation du revêtement et d'autre part, une fois oxydé, protège ladite couche métallique. Pour assurer sa fonction sacrificielle, le métal en question a de préférence une épaisseur comprise entre 2 et 5 nm, mais une épaisseur pouvant atteindre 10 nm peut être avantageuse afin qu'une couche de métal dit sacrificiel non oxydé subsiste, ce qui améliore les propriétés anti-solaires du revêtement dans son ensemble.

Les matières diélectriques des couches (i) (iii) et (v) comprennent de préférence au moins un oxyde ou un nitrure métallique, par exemple l'alumine ( $Al_2O_3$ ), l'oxynitrure d'aluminium, la magnésie (MgO), l'oxyde de niobium ( $Nb_2O_5$ ), la silice ( $SiO_2$ ), le nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ), l'oxyde de tantale ( $TaO_2$ ), l'oxyde d'étain $_6$  ( $SnO_2$ ), le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ), l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ), l'oxyde de zinc (ZnO) ou le sulfure de zinc (ZnS). Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en combinaisons. Ils constituent des matières transparentes non absorbantes permettant d'ajuster la réflexion lumineuse RL et la pureté de couleur p aux niveaux souhaités. Les effets d'interférence optiques nécessaires à la neutralisation de la couleur pourpre en réflexion du substrat revêtu de l'empilement selon l'invention sont adéquatement obtenus au moyens de couches diélectriques comprenant des sous-couches multiples desdits composés, par exemple  $SnO_2/ZnO$  ou  $ZnO/SnO_2/ZnO$ .

Dans un empilement ne comprenant qu'une couche métallique, les épaisseurs des couches diélectriques (i) et (iii) sont de préférence comprises

10

15

20

25

30

entre 15 et 45 nm et entre 30 et 60 nm respectivement, plus préférentiellement entre 25 et 45 nm et entre 35 et 55 nm. Dans un empilement possédant deux couches métalliques, les épaisseurs des couches diélectriques (i) (iii) et (v) sont de préférence comprises dans les gammes 15-35 nm, 60-90 nm et 20-40 nm respectivement.

Nous avons découvert que la sélectivité d'un substrat revêtu comprenant la sous-couche\_selon l'invention est au moins aussi-élevée que celle d'un substrat revêtu équivalent qui ne la possède pas.

Des exemples de matières appropriées à la composition de la sous-couche sélectivement absorbante sont l'oxyde d'acier inoxydable (SSOx), l'oxyde ferrique (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), un oxyde de chrome (CrO<sub>x</sub> ou CrO ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de palladium (PdO), le germanium, un oxyde de germanium (GeO<sub>x</sub>, où 0 < x < 1), le silicium et un oxyde de silicium (SiO<sub>x</sub> où 0 < x < 1), parmi lesquels l'oxyde d'acier inoxydable et l'oxyde ferrique sont préférés. L'oxyde ferrique présente un avantage sur l'oxyde d'acier inoxydable en termes de neutralisation de la couleur pourpre mais ceci est en partie au moins compensé par le fait que l'oxyde d'acier inoxydable n'est pas magnétique ce qui le rend plus facile à déposer que l'oxyde ferrique dont le diamagnétisme gêne son dépôt par pulvérisation cathodique par magnétron.

Il faut noter que ces matières sélectivement absorbantes présentent de bonnes propriétés d'absorption du rayonnement ultraviolet (UV). Dès lors, un vitrage revêtu incorporant une telle matière offre l'avantage de réduire la quantité de rayonnement ultraviolet pénétrant dans une pièce et protège ainsi de la décoloration les textiles et plastiques qu'elles contient.

Bien que les couches (iii) ou (v) puissent chacune comprendre une sous-couche de matière sélectivement absorbante, un taux d'absorption suffisant est dans de nombreux cas obtenu par la présence d'une telle souscouche dans la première couche (i) seulement.

L'épaisseur de la ou de chaque sous-couche sélectivement absorbante est de préférence inférieure à 15 nm. Des substrats revêtus selon l'invention dans lesquels l'épaisseur de ladite sous-couche est inférieure à 5 nm sont particulièrement avantageux. Une épaisseur de 5 nm de SSOx permet la neutralisation de la couleur pourpre d'une couche d'argent de 14 nm et la même épaisseur de  $Fe_2O_3$  celle d'une couche d'argent de 17,5 nm.

Les couches métalliques (ii) et (iv) sont constituées d'argent, d'or, de cuivre ou d'un alliage d'au moins deux de ces métaux. Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, un empilement possède une couche métallique unique (ii) d'épaisseur comprise entre 10 et 20 nm et offre une

5

10

15

20

25

30 .

réflexion lumineuse (RL) inférieure à 20%. Selon une autre forme préférée de réalisation de l'invention, un empilement comprenant une couche métallique unique (ii) d'épaisseur comprise entre 20 et 30 nm offre une réflexion lumineuse (RL) inférieure à 40%.

Lorsque deux couches métalliques (ii) et (iv) sont présentes dans un empilement selon l'invention, leurs épaisseurs sont de préférence comprises entre 10 et 25 nm.

La présence d'une sous-couche sélectivement absorbante dans la première couche diélectrique (i) d'un empilement selon l'invention favorise l'obtention d'une réflexion lumineuse (RL) inférieure à celle d'un substrat revêtu d'un même empilement mais qui ne comporte pas de sous-couche sélectivement absorbante. Dans le cas d'un empilement selon l'invention possedant deux couches métalliques (ii) et (iv), la valeur de RL est de préférence inférieure à 15%.

Le substrat est généralement en verre mais peut être constitué d'une autre matière transparente telle que du polycarbonate, du polyméthyl méthacrylate ou du polyéthylène téréphtalate.

Le substrat revêtu a de préférence une pureté de couleur (p) inférieure à 20%, préférentiellement inférieure à 10%. Cette pureté de couleur avantageusement faible est remarquable dans la mesure où elle est associée à des valeurs de RL peu élevées.

Outre une réduction importante de la pureté de couleur du substrat revêtu, l'invention en augmente également la longueur d'onde dominante  $(\lambda_D)$ , laquelle est de préférence comprise entre 480 et 500 nm. Dans cette gamme de longueur d'onde, la teinte n'est plus pourpre mais tend vers le bleu ou le bleu-vert.

Les épaisseurs des couches et des sous-couches définies dans la présente description sont des épaisseurs géométriques. Les propriétés définies des substrats revêtus sont mesurées sur base d'une feuille de verre sodocalcique ordinaire d'une épaisseur de 6 mm (sauf indication contraire). Les propriétés sont considérées depuis la face opposée à la face revêtue

Un vitrage multiple incorporant un substrat revêtu selon l'invention comprend une ou plusieurs feuille(s) de substrat non revêtue(s) et est assemblé de sorte que l'empilement du substrat revêtu soit interne au vitrage.

Grâce à l'invention il a été aisément possible de réaliser un vitrage double présentant une sélectivité que l'on ne pouvait jusqu'à présent obtenir qu'avec grande difficulté. Ainsi, un tel vitrage peut selon l'invention

5

10

15

20

25

30

présenter une sélectivité supérieure à 1.4 lorsque l'empilement utilisé ne comporte qu'une couche métallique et supérieure à 2.0 lorsque ledit empilement comprend deux couches métalliques. De plus, ces niveaux importants de sélectivité sont obtenus en combinaison avec une pureté de couleur en réflexion faible et une valeur de ladite réflexion peu élevée.

Quoique décrite en se référant à des vitrages, l'invention s'applique également à des substrats\_revêtus employés\_en tant que filtres optiques, en particulier monochromatiques. Ces filtres, également connus sous le nom de filtres "quart d'onde" ou de Fabry-Perot, sont destinés à réduire la bande passante du rayonnement visible qui les traverse. Ils sont généralement centrés sur la longueur d'onde correspondant au maximum d'acuité visuelle humaine (550 nm ± 50 nm). De tels filtres peuvent en particulier servir à éliminer les parties du spectre qui ne contribuent pas à la transmission lumineuse et sont préjudiciables au facteur solaire, c'est-à-dire situées dans les domaines infrarouge et ultraviolet. Ils offrent dès lors la possibilité d'obtenir de plus hautes valeurs de sélectivité mais cet avantage se paie habituellement par un accroissement indésirable de la pureté de couleur en réflexion. L'introduction dans le revêtement de tels filtres d'une sous-couche sélectivement absorbante selon l'invention permet d'éliminer cet inconvénient. Les substrats revêtus formant ces filtres ont la même structure que ceux à double couche métallique décrits ci-dessus, mais présentent des épaisseurs différentes de leurs couches diélectriques, à savoir:

(i) et (v): moins de 10 nm (sous-couche sélectivement absorbante non comprise, laquelle doit avoir une épaisseur inférieure à 15 nm).

(iii):  $(550 \text{ nm/4n}) \pm 15\%$  [où n représente l'indice de réfraction de la couche diélectrique (iii)].

Les couches de revêtement sont de préférence appliquées par dépôt sous vide. On préfère ce procédé parce qu'il procure aux revêtements une épaisseur et une composition facilement contrôlables et contribue ainsi à l'obtention de l'uniformité de revêtement exigée par l'invention. Typiquement, l'installation de dépôt sous vide comprend une ou plusieurs enceinte(s) de dépôt, des convoyeurs de substrat, des sources d'alimentation et des vannes d'entrée de gaz. Chaque enceinte contient des cathodes de pulvérisation par magnétron, des admissions de gaz et une sortie d'évacuation. Le dépôt étant réalisé par défilement du substrat plusieurs fois sous les cathodes. La pression dans les enceintes est typiquement d'environ 0.3 Pa.

10

15

20

25

30

Les épaisseurs relativement faibles des couches de l'empilement revêtant le substrat selon l'invention réduisent avantageusement la durée de dépôt du revêtement ainsi que la quantité des matières utilisées.

### **EXEMPLES**

5

10

15

20

25

*30* 

35

L'invention est décrite plus en détail en se référant aux exemples non limitatifs suivants. Chaque exemple est accompagné d'au moins un exemple comparatif de manière à mettre en évidence les propriétés obtenues grâce aux substrats revêtus selon l'invention.

Chacun des exemples correspond à un produit réalisé à partir d'une feuille de substrat de verre clair de 6 mm d'épaisseur qui traverse un dispositif de dépôt sous vide comportant des enceintes possédant des cathodes munies de cibles constituées, selon l'empilement considéré, de titane, d'acier inoxydable, de fer, de zinc ou d'étain, destinées à déposer sous une atmosphère d'oxygène des sous-couches diélectriques [(i), (iii) et dans certaines circonstances (v)] respectivement de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), d'oxyde d'acier inoxydable (SSO<sub>x</sub>), d'oxyde ferrique (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde stannique (SnO<sub>2</sub>). Des cibles d'argent et de titane sont utilisées de manière similaire pour déposer sous une atmosphère d'argon une ou plusieurs couche(s) d'argent [(ii) et éventuellement (iv)] et de titane composant la/les couche(s) sacrificielle(s).

La feuille de substrat subit des mouvements de va et vient dans le dispositif de dépôt de manière à obtenir les 2 ou 3 couches de matières diélectriques souhaitées selon les épaisseurs voulues. L'empilement complet comprend les couches mentionnées dans le tableau I. Leurs épaisseurs optiques sont considérées depuis la face non revêtue du substrat et indiquées dans le tableau II. Les valeurs de TL, FS et SE figurant dans les trois dernières colonnes de ce tableau sont mesurées pour un vitrage double incorporant une feuille de verre revêtue selon l'invention. Le volume intérieur du vitrage est rempli d'argon.

Lorsque des exemples mentionnent la présence de couches diélectriques de structure  $SnO_2/ZnO$ , ces oxydes sont présents dans la même proportion (0.5/0.5). Lorsque les structures sont du type  $ZnO/SnO_2/ZnO$ , les proportions sont 0.25/0.5/0.25.

Dans tous les exemples, le coefficient d'absorption dans la gamme bleue (380 <  $\lambda$  < 450 nm) est compris entre 0.4 et 1.2 pour SSO<sub>x</sub> et entre 0.5 et 0.9 pour Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'exemple 1 (comparatif) correspond à un produit dont la couche diélectrique (i) est composée d'une matière à haut indice de réfraction

(TiO<sub>2</sub>, dont l'indice de réfraction est 2.5 comparativement à environ 2.0 pour ZnO ou SnO<sub>2</sub>). Une telle matière limite la pureté de la couleur pourpre du produit due à l'importance de l'épaisseur des couches d'argent utilisées, par rapport à la pureté obtenue en utilisant une couche diélectrique (i) composée d'une matière à faible indice de réfraction. Cet exemple 1 illustre un produit obtenu selon des technique antérieures. L'exemple 2 (comparatif) montre que même dans le cadre de telles techniques, l'introduction dans la couche diélectrique (i) d'une sous-couche sélectivement absorbante selon l'invention réduit la valeur de la réflexion et de la pureté de couleur et augmente celle de la longueur d'onde dominante du produit.

L'exemple 3 montre qu'en épaississant la sous-couche sélectivement absorbante, on réduit la valeur de la réflexion lumineuse et de la pureté de couleur en réflexion de l'empilement tout en augmentant sa longueur d'onde dominante.

L'exemple 10 correspond à une application de l'invention dans le domaine des filtres optiques. Il illustre également la meilleure capacité de neutralisation de la couleur pourpre offerte par l'utilisation du  $Fe_2O_3$  comme matériau composant la sous-couche sélectivement absorbante, comparativement au cas d'une sous-couche composée de  $SSO_x$ .

10

TABLEAU I (Epaisseurs en nm)

Exemple	Diélectrique 1			Métal	Métai	Diélectrique 2	Métal	Métal	Diélectrique 3
	. (i)	ļ		(ii)	sacrificiel 1	(iii)	(iv)	sacrificiel 2	(/)
	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO₂	Ag	Ti	TiO2	Ag	Ti	Zn0/SnO <sub>2</sub> /ZnO
1	21	-	-	2	3	38,5			•
2	16	8	5	20	3	37		-	<u> </u>
	SnO₂/ZnO	SSOx	ZnO		•	ZnO/SnO <sub>2</sub> /ZnO			
3a	34	<u> </u>		13,5	3	42	<u> </u>	-	-
3ъ	18	10	5	13.5	3	42			·
3с	13	13	5	13,5	3	42		-	•
4a	26		-	18	3	49			-
4b	15	6	5	18	3	47		-	•
5a	30	-		22.5	3	52		-	•
5b	20	4	6	22.5	3	52		-	·
6a	40		<u>-</u>	27	3	54		-	-
6b	30	4	6	27	3	54		-	<u>-</u>
	SnO₂	•	SnO <sub>2</sub> /ZnO			•		-	
7a	<u> </u>	-	28	14.5	3	73	14.5	3	28
7b		3	25	14.5	3	73	14.5	3	28
8a	-	-	32	16	3	80	16	3	32
8b	-	7	25	16	3	80	16	3	32
9/1a	-		31	18	3	81	18	3	31
9/16		8	23	18	3	81	18	3	31
9/2a			22	11	3	80	21,5	3	33
9/2b		9	13	11	3	80	21.5	3	33
9/3a	-		22	14.5	3	80	18	3	33
9/3b		14	8	14.5	3	80	18	3	. 33
10a	_		5	11,5	3	61	10,5	3	5
	•	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			•	•	•		
10b	5	15	-	11,5	3	_61	10.5_	3	5 _ =

## TABLEAU II

	<del>,</del>		T		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Exemple	TL (%)	RL (%)	λ <sub>D</sub> (nm)	p (%)	TL (%)	FS (%)	SE
11	71,1	21,7	478	21.0	64	41	1,56
2	75,1,	11,6	480	10,0	68	41	1,56
						•	
— 3a — -	- 84,5	8.2	472	23,0	<sub>76</sub>	52	1,46
3b	80,9	6.7	480	13,5	73	49	1.49
3c	78,9	5,8	487	7,9	71	48	1,48
4a	72,0	20.4	475	13.5	65	41	1.59
<u>4</u> b	71,7	17,1	481	5,3	65	. 40	1,63
5a	58,4	33,7	478	9,0	52	31	1,68
5b	58,7	30.3	490	2,2	53	31	1,71
6a	47,7	43,7	478	8,9	43	24	,1,79
6b	47,9	39.6	486	2.5	43	24	1,79
7a	71,5	9,2	486	10.9	64	30	2,13
7b	70,2	8,0	494	4,7	63	29	2.17
8a	70,6_	10,9	478	23.0	64	28	2.29
8b	67,6	7,7	483	7.7	61	25	2,44
9/1a	67.5	13,3	477	32,0	61	23	2.65
9/1b	64,7	8.9	481	14,8	58	21	2.76
9/2a	67,1	13,0	477	37,6	60	24	,2,50
9/2b	64,0	13.0	485	16,3	58	23	2,52
9/3a	70,8	10,3	477	38,8	64	26	2,46
9/3b	66,7	7,1	481	18,8	62	25	2.48
10a	73,7	10,4	473	51,8	66	35	1,89
10b	67,0	11,1	489	18,2	61	33	1,85

#### REVENDICATIONS

- 1. Substrat revêtu d'un empilement de couches comprenant, séquentiellement depuis le substrat, (i) une couche de matière diélectrique, (ii) une couche d'un métal choisi parmi l'argent, l'or, le cuivre et leurs alliages et (iii) une autre couche de matière diélectrique, caractérisé en ce que la couche (i) de matière diélectrique est une couche composite comprenant une souscouche d'une matière sélectivement absorbante possédant un indice de réfraction d'au moins 1,4, un indice d'absorption spectrale  $k_{\lambda}$  d'au moins 0,4 dans la gamme  $380 < \lambda < 450$  nm et présentant un rapport  $k_{380 < \lambda < 450$ nm/ $k_{650 < \lambda < 760$ nm} > 2.
- 2. Substrat revêtu selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'empilement comprend une couche métallique (iv) et une couche diélectrique (v) supplémentaires.
- 3. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le revêtement comprend une couche sacrificielle sur la ou chaque couche métallique.
- 4. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la matière des couches diélectriques comprend un ou plusieurs composé(s) choisi(s) parmi l'alumine, l'oxynitrure d'aluminium, la magnésie, l'oxyde de niobium, la silice, le nitrure de silicium, l'oxyde de tantale, l'oxyde d'étain, le dioxyde de titane, l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de zinc et le sulfure de zinc.
- 5. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la matière sélectivement absorbante de la sous-couche est constituée d'oxyde d'acier inoxydable, d'oxyde ferrique, d'oxyde de chrome, d'oxyde de palladium ou de zircone.
- 6. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'épaisseur de la sous-couche sélectivement absorbante est inférieure à 15 nm.
- 7. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 6, possédant une couche métallique unique, caractérisé en ce que les épaisseurs des couches diélectriques (i) et (iii) sont comprises entre 25 et 45 nm et entre 35 et 55 nm respectivement et en ce que l'épaisseur de la couche métallique est comprise entre 10 et 20 nm.
- 8. Substrat revêtu selon la revendication 7, caractérisé en ce que 35 son facteur de réflexion lumineuse (RL) est inférieur à 20%.

10

15

20

25

- 9. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 6, possédant une couche métallique unique, caractérisé en ce que l'épaisseur de cette couche est supérieure à 20 nm et ne dépasse pas 30 nm.
- 10. Substrat revêtu selon la revendication 9, caractérisé en ce que son facteur de réflexion lumineuse (RL) est inférieur à 40%.
- 11. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 6, possédant deux couches métalliques, caractérisé en ce que leurs épaisseurs sont chacune comprises entre 10 et 25 nm.
- 12. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 6, ou 11, caractérisé en ce que les épaisseurs des couches diélectriques (i), (iii) et (v) sont respectivement comprises dans les gammes 15-35 nm, 60-90 nm et 20-40 nm.
- 13. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il fait partie d'un filtre optique.
- 14. Substrat revêtu selon la revendication 13, caractérisé en ce que les épaisseurs des couches diélectriques (i) et (v) sont chacune inférieures à 10 nm (sous-couche sélectivement absorbante non comprise) et l'épaisseur de la couche diélectrique (iii) est de  $(550 \text{ nm/4 n}) \pm 15\%$  [où n représente l'indice de réfraction de la couche diélectrique (iii)].
- 15. Substrat revêtu selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que son facteur de réflexion lumineuse (RL) est inférieur à 15%.
- 16. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il possède une pureté de couleur (p) inférieure à 20%, de préférence inférieure à 10%.
- 17. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il possède une longueur d'onde dominante comprise entre 480 et 500 nm.
- 18. Substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il fait partie d'un vitrage double qui possède une sélectivité 30 supérieure à 1.4.

5

10

20